

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-264528

出 願 人
Applicant(s):

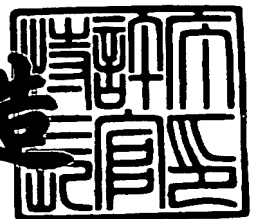
東京応化工業株式会社



2001年 5月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3050491

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK00-009

【提出日】 平成12年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 前盛 諭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 和史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 新田 和行

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100095153

【弁理士】

【氏名又は名称】 水口 崇敏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体素子製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてリソグラフィ法により半導体素子を製造するに当り、上記化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の 23℃におけるアルカリ溶解速度が 0.09～1.0nm/秒になるように調整し、ディフェクトを抑制することを特徴とする半導体素子製造方法。

【請求項 2】 (B) 成分として、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位又はヒドロキシ- α -メチルスチレン単位とヒドロキシスチレン単位又はヒドロキシ- α -メチルスチレン単位を含む共重合体を用いる請求項 1 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 3】 酸解離性基が、第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基、環状エーテル基及びアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 4】 酸解離性基が、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基及び1-メトキシプロピル基の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 5】 共重合体が、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位 10～60モル%を含む請求項 2 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 6】 (B) 成分が (b₁) 質量平均分子量 3000～30000、分散度 1.0～6.0 のポリヒドロキシスチレンで、その中に存在する水酸基の 10～50%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基で置換されたものと、(b₂) 質量平均分子量 3000～300

0 0、分散度 1. 0 ~ 6. 0 のポリヒドロキシスチレンで、その中に存在する水酸基の 1 0 ~ 5 0 % の水素原子がアルコキシアルキル基で置換されたものの混合物である請求項 1 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 7】 (b₁) 成分と (b₂) 成分との混合比が 1 0 : 9 0 ないし 9 0 : 1 0 の範囲にある請求項 6 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 8】 (A) 成分と (B) 成分に加えて、(C) 脂肪族第三級アミン又は (D) 有機カルボン酸あるいは (C) と (D) との両方を、それぞれ (B) 成分 1 0 0 質量部に対し、0. 0 1 ~ 1. 0 質量部の範囲で配合した化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いる請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の半導体素子製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リソグラフィ法によりレジストパターンを形成させる際に、ディフェクト数を低減し、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造する方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体素子の集積度に対する要求はますます高まり、既にデザインルール 0. 2 0 μ m 付近の L S I の量産が開始され、デザインルール 0. 1 5 μ m 付近の L S I の量産化の段階が急ピッチで近付いている。

これらのパターンの微細化に関連し、K r F エキシマ用レジストとして、0. 1 2 ~ 0. 1 8 μ m 程度のラインアンドスペースパターン、ホールパターン、孤立パターンなどに対応するものが要求されるようになってきた。

【0 0 0 3】

一方、このようなレジストパターンの微細化に伴ない、これまではあまり問題とされなかった現像後のディフェクトが大きな問題として採り上げられるようになり、このディフェクト数の低減なしに、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで得ることが困難になってきた。

【0004】

このディフェクトは、例えばK L A テンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「K L A」）により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知されるスカムやレジストパターン不良全般を意味する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、従来はあまり品質管理上問題とされなかったディフェクトの発生を抑制し、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造する方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、化学増幅型ポジ型レジストを用いて微細なパターンを形成させる際に発生するディフェクトを抑制する方法について種々検討を重ねた結果、化学増幅型ポジ型レジストの露光前の23℃におけるアルカリ溶解速度を、特定の範囲になるように調整することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、（A）放射線の照射により酸を発生する化合物及び（B）酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてリソグラフィー法により半導体素子を製造するに当り、上記化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の23℃におけるアルカリ溶解速度が0.09～1.0nm/秒になるように調整し、ディフェクトを抑制することを特徴とする半導体素子製造方法を提供するものである。

【0008】

本発明方法においては、使用する化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の、23℃におけるアルカリに対する溶解速度が0.09～1.0nm/秒になるように（A）成分と（B）成分又は必要に応じて配合される他の任意成分の組合せを調整することが必要であるが、このアルカリ溶解速度は、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する単位時間当りの膜減量（

以下 R m i n と示す) を意味する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明方法においては、(A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いることが必要である。

この (A) 成分の放射線の照射により酸を発生する化合物としては、これまで化学増幅型ポジ型レジスト組成物において酸発生剤として用いられていた公知の化合物の中から任意に選ぶことができ、特に制限はない。このような酸発生剤としては、例えばジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、スルホン酸エステル類、オニウム塩類、ベンゾイントシレート類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類などが挙げられるが、これらの中でジアゾメタン類及び炭素数 1 ～ 1 5 のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類が好適である。

【 0 0 1 0 】

このジアゾメタン類の例としては、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1 - ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどがあり、炭素数 1 ～ 1 5 のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4 - メトキシフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p - t e r t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4 - メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p - t e r t - ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどがある。

【 0 0 1 1 】

次に、(B) 成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂としては、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位又

はヒドロキシ- α -メチルスチレン単位とヒドロキシスチレン単位又はヒドロキシ- α -メチルスチレン単位を含む共重合体が好ましい。

前者は酸解離性溶解抑制基で水酸基の水素原子が置換されたヒドロキシスチレン単位又は同様に置換されたヒドロキシ- α -メチルスチレン単位である。この単位により、露光部では放射線の照射により発生した酸の作用により溶解抑制基が脱離し、フェノール性水酸基に変化することから、露光前はアルカリ不溶性樹脂を露光後はアルカリ可溶性に変化させる。

【0012】

後者は、アルカリ可溶性を付与する単位であり、ヒドロキシスチレン又はヒドロキシ α -メチルスチレン単位である。ヒドロキシル基の位置はo-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が最も好ましい。

【0013】

前記の酸解離性溶解抑制基としては、これまで化学増幅型のKrF用又はArF用レジスト中の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する成分において、酸解離性溶解抑制基として提案されているものの中から任意に選ぶことができる。これらの中で第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基、環状エーテル基及びアルコキシアルキル基から選択される少なくとも1つが好ましい。

【0014】

第三級アルキルオキシカルボニル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などを、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルエチル基などを、第三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などを、環状エーテル基の例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などを、アルコキシアルキル基の例としては、1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロピル基などをそれぞれ挙げるができる。

【0015】

特に、質量平均分子量3000～30000で分散度1.0～6.0の範囲のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エトキシ-1-エチル基及び1-メトキシ-1-プロピル基の中から選ばれる酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンが好適である。

【0016】

中でも、解像性、レジストパターン形状に優れることから、(B)成分として(b₁)質量平均分子量3000～30000、分散度1.0～6.0のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～50%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基で置換された樹脂と、(b₂)質量平均分子量3000～30000、分散度1.0～6.0のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～50%の水素原子が1-エトキシエチル基のようなアルコキシアルキル基で置換された樹脂との質量比10:90ないし90:10の範囲の混合物であって、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する単位時間当りの膜減量が0.10～1.0nm/秒のものをを用いると、ポジ型レジスト組成物のR_{min}を0.09～1.0nm/秒の範囲内に調整しやすいので有利である。

【0017】

同様に、質量平均分子量3000～30000、分散度1.0～6.0のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～50%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された樹脂と、上記の(b₂)の樹脂との質量比が10:90～90:10の範囲の混合物であり、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する単位時間当りの膜減量が0.10～1.0nm/秒であるものをを用いると、ポジ型レジスト組成物のR_{min}が0.09～1.0の範囲内に調整しやすいので有利である。

この数値よりR_{min}が小さいとディフェクトが発生しやすくなるし、逆に大きいとディフェクト抑制という効果は優れているものの、レジストパターンの膜

減りが大きくなり、良好なレジストパターン形状が得られにくくなる。特に好ましい R_{min} の範囲はディフェクト抑制とレジストパターンの解像性及び形状を考慮すると 0.15~0.7 の範囲である。

【0018】

なお、(B) 成分はこのような (b_1) 及び (b_2) 単位以外に本発明の効果を損なわない範囲において、これまで KrF 用や ArF 用の化学増幅型ポジ型レジストにおいて用いられている公知のヒドロキシスチレン誘導体や(メタ)アクリル酸誘導体として提案されているモノマーの単位を必要に応じて含ませてもよい。

【0019】

次に、本発明で用いる化学増幅型ポジ型レジスト組成物には、所望に応じ (C) 脂肪族第三級アミンや (D) 有機カルボン酸あるいはその両方を含有させることができる。この第三級有機アミンは、引き置き経時安定性を向上させたり、酸の過度拡散を防止する作用を有するものであり、また有機カルボン酸は感度の向上や基板依存性の消失をもたらすものである。

【0020】

(C) 成分の脂肪族第三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。この (C) 成分は、(B) 成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂 100 質量部当り、0.01~1.0 質量部の範囲で加えられる。

【0021】

(D) 成分の有機カルボン酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、コハク酸、安息香酸、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、サリチル酸のような飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸などが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。この (D) 成分は、(B

）成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂 1 0 0 質量部当り、0. 0 1 ~ 1. 0 質量部の範囲で加えられる。

【0 0 2 2】

本発明方法で用いる化学増幅型ポジ型レジスト組成物には、前記した（A）ないし（D）成分のほかに、さらにハレーション防止剤、ストリエーション防止のための界面活性剤、そのほかこれまで化学増幅型ポジ型レジストの添加剤として慣用されている公知の添加剤などを所望に応じて含有させることができる。

【0 0 2 3】

本発明方法においては、使用する化学増幅型ポジ型レジスト組成物について、その露光前のアルカリ溶解速度が 0. 0 9 ~ 1. 0 n m / 秒になるようにその組成、すなわち各成分の組み合わせ及び含有割合が調整されていることが必要である。

ここでいうアルカリ溶解速度とは、2 3 ℃に保ったテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2. 3 8 質量%水溶液に対する単位時間当りの膜減量を意味する。

【0 0 2 4】

このようなアルカリ溶解速度は、主として（A）成分として用いる放射線の照射により酸を発生する化合物の種類及び含有量や（B）成分として用いる酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂の組成や、あるいはそれらの組み合わせを適宜選択することによって調整することができる。

【0 0 2 5】

特に、（B）成分として、（b₁）質量平均分子量 3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0、分散度 1. 0 ~ 6. 0 のポリヒドロキシスチレンで、その中に存在する水酸基の 1 0 ~ 5 0 % の水素原子が t e r t - ブチルオキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基で置換されたものと、（b₂）質量平均分子量 3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0、分散度 1. 0 ~ 6. 0 のポリヒドロキシスチレンで、その中に存在する水酸基の 1 0 ~ 5 0 % の水素原子がアルコキシアルキル基で置換されたものの混合物を用いると、本発明における特定の範囲のアルカリ溶解速度の調整が容易になる上に、高感度、高解像性で良好な形状のレジストパターンが得られるので有利で

ある。

【0026】

このようにして、アルカリ溶解速度が $0.09 \sim 1.0 \text{ nm/秒}$ に調整された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用い、一般に行われているリソグラフィ法に従ってレジストパターンを形成させると、いわゆるディフェクトを減少することができ、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造することができる。本発明方法におけるレジスト膜形成、選択的像形成露光処理、露光後加熱処理及び現像処理は、従来の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いて通常行ってきたリソグラフィ法の場合と全く同様にして行うことができる。

【0027】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例におけるポジ型レジスト組成物の物性は以下のようにして求めたものである。

【0028】

(1) 感度：

試料をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で 90°C 、90秒間乾燥して膜厚 $0.7 \mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A（ニコン社製）を用いて、 1 mJ/cm^2 ずつドーズ量を加え選択的に露光したのち、 110°C 、90秒間のPEB（POST EXPOSURE BAKE）を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23°C にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度として mJ/cm^2 （エネルギー量）単位で測定した。

【0029】

(2) レジストパターン形状：

上記(1)と同様の操作により得られたラインアンドスペース $0.2 \mu\text{m}$ レジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、その形状を評価した。矩形状のものをA、テーパー形状をB、トップが丸みを帯び裾引きの形状をCとして評価した。

【0030】

(3) 解像度:

上記(1)と同様の操作により得られたラインアンドスペースパターンの限界解像度を調べた。

【0031】

(4) ディフェクトの有無:

上記(1)と同様の操作を施した基板をKLA社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により観察し、ディフェクトの有無を調べた。

【0032】

実施例1

その中に存在する水酸基の35%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量8000、分散度1.3のポリヒドロキシスチレン(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度0.33nm/秒)30質量部と、その中に存在する水酸基の35%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量8000、分散度1.3のポリヒドロキシスチレン(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度0.35nm/秒)70質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、これにビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン7質量部、トリエチルアミン0.1質量部及びサリチル酸0.5質量部をさらに加えて溶解したのち、得られた溶液を孔径0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚0.7 μ mになるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ0.15nm/秒であった。

このレジスト膜について、諸特性を調べた結果を表1に示す。

【0033】

実施例2

その中に存在する水酸基の 3 5 % の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量 8 0 0 0、分散度 1. 3 のポリヒドロキシスチレン (2. 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0. 3 3 n m / 秒) 3 0 質量部と、その中に存在する水酸基の 3 5 % の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 8 0 0 0、分散度 1. 3 のポリヒドロキシスチレン (2. 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0. 3 5 n m / 秒) 7 0 質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5 0 0 質量部に溶解し、これにビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 7 質量部、トリエチルアミン 0. 1 質量部及びサリチル酸 0. 5 質量部をさらに加えて溶解したのち、得られた溶液を孔径 0. 2 μ m のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0. 7 μ m になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を 2. 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ 0. 2 0 n m / 秒であった。

このレジスト膜について、諸特性を調べた結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】

比較例 1

その中に存在する水酸基の 4 5 % の水素原子が t e r t - ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量 8 0 0 0、分散度 1. 3 のポリヒドロキシスチレン (2. 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0. 0 3 n m / 秒) 3 0 質量部と、その中に存在する水酸基の 4 5 % の水素原子が 1 - エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 8 0 0 0、分散度 1. 3 のポリヒドロキシスチレン (2. 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0. 0 3 n m / 秒) 7 0 質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5 0 0 質量部に溶解し、これにビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 7 質量部、トリエチルアミン 0. 1 質量部及びサリチル酸 0. 5 質量部をさらに加えて溶解したのち、得られ

た溶液を孔径 0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7 μm になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ 0.07 nm/秒であった。

このレジスト膜について、諸特性を調べた結果を表 1 に示す。

【0035】

比較例 2

その中に存在する水酸基の 45% の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.03 nm/秒) 30 質量部と、その中に存在する水酸基の 45% の水素原子が 1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.03 nm/秒) 70 質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 500 質量部に溶解し、これにビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 7 質量部、トリエチルアミン 0.1 質量部及びサリチル酸 0.5 質量部をさらに加えて溶解したのち、得られた溶液を孔径 0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7 μm になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ 0.03 nm/秒であった。

このレジスト膜について、諸特性を調べた結果を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

例	感 度 (mJ/cm ²)	レジストパターン 形状	解 像 度 (μ m)	ディフェクトの数 (個)
実施例 1	3 0	A	0. 1 8	5
実施例 2	3 2	A	0. 1 8	5
比較例 1	3 0	A	0. 1 7	1 2 0 0
比較例 2	3 4	A	0. 1 7	1 0 0 0

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、レジストパターンの形成に際して発生するディフェクトの数を著しく減少することができるので、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来はあまり品質管理上問題とされなかったディフェクトの発生を抑制し、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造する方法を提供する。

【解決手段】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてリソグラフィ法により半導体素子を製造するに当り、上記化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の 23℃におけるアルカリ溶解速度が 0.09～1.0nm/秒になるように調整し、ディフェクトを抑制する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名 東京応化工業株式会社